



Secrétariat

Distr.
GÉNÉRALE

ST/SG/AC.10/C.4/2006/14
9 mai 2006

FRANÇAIS
Original: ANGLAIS ET FRANÇAIS

**COMITÉ D'EXPERTS DU TRANSPORT
DES MARCHANDISES DANGEREUSES ET
DU SYSTÈME GÉNÉRAL HARMONISÉ
DE CLASSIFICATION ET D'ÉTIQUETAGE
DES PRODUITS CHIMIQUES**

Sous-Comité d'experts du Système général harmonisé
de classification et d'étiquetage des produits chimiques

Onzième session, 12(p.m.)-14 juillet 2006
point 2 (b) de l'ordre du jour

**MISE À JOUR DU SYSTÈME GÉNÉRAL HARMONISÉ DE CLASSIFICATION ET
D'ÉTIQUETAGE DES PRODUITS CHIMIQUES (SGH)**

Dangers pour la santé

Mélanges de gaz toxiques

Communiqué par l'Organisation de Coopération et de Développement Economique (OECD)

En juillet 2004, le Sous-Comité d'experts du Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques des Nations Unies (SCESGH-ONU) a décidé de donner mandat* à l'OCDE pour qu'elle mène des travaux sur les mélanges de gaz toxiques. Le compte rendu de la réunion du Groupe d'experts sur les mélanges de gaz toxiques, qui s'est tenue à Paris le 17 février 2005, est joint en appendice au présent document ; il comprend les réponses du groupe d'experts aux six questions posées par le SCESGH-ONU.

* *Travaux demandés par le SCESGH-ONU*

Conformément au mandat donné par le Sous-Comité d'experts du SGH de l'ONU, des experts des sous-comités du transport des marchandises dangereuses (TDG) et du SGH ainsi que des experts de l'industrie devraient être invités à participer aux travaux. Le Groupe d'experts de l'OCDE devrait commencer par une étude des documents de la phase 1 sur la toxicité aiguë et

les mélanges. Les informations supplémentaires que pourrait nécessiter l'examen des questions seront élaborées par le groupe. L'examen des critères de classification consistera à :

- (1) Examiner l'adéquation de l'application de la formule d'additivité et identifier les problèmes qui pourraient survenir en ce qui concerne les gaz, notamment lors du dégagement de gaz dans les espaces clos ;*
- (2) Etudier la relation entre l'état physique du gaz et la possibilité d'effets indésirables sur la santé (par exemple types de récipient, compression) ;*
- (3) Etudier l'emploi des données de CL₅₀ pour fixer les valeurs seuil de classification, ainsi que les seuils appropriés ;*
- (4) Etudier si les problèmes soulevés peuvent être résolus par des conseils en matière d'étiquetage plutôt que par une modification de la classification ;*
- (5) Déterminer si les problèmes soulevés tiennent aux propriétés intrinsèques (danger) ou au risque d'exposition et comment cette distinction influe sur les solutions envisageables ; et*
- (6) Déterminer si les méthodes d'analyse actuelles doivent être modifiées pour tenir compte des changements des critères qui pourraient être recommandés.*

Les travaux ne porteront pas sur la relation entre les critères de classement et les limites d'exposition professionnelle ou sur le coefficient de conversion à appliquer aux résultats selon qu'il s'agit d'un essai d'une heure ou d'un essai de quatre heures.

Résumé

1. Le classement et l'étiquetage des mélanges de gaz contenant des gaz dangereux selon les critères du SHG ne permettent pas de tous les classer ou étiqueter comme présentant un danger de toxicité aiguë par inhalation, même lorsqu'ils sont déjà classés ou étiquetés en Amérique du nord et en Europe ou qu'ils ont provoqué des intoxications, en particulier des décès, chez l'homme. Les valeurs seuil du SGH sont trop basses pour garantir une protection adéquate dans ces cas particuliers, et un étiquetage inapproprié pourrait éventuellement être responsable d'une intoxication humaine fatale.
2. L'application du SGH dans sa forme actuelle implique que les gaz dangereux en mélanges n'entrent pas dans la classification (catégorie 5 ou catégorie 4) à moins d'être concentrés 80 ou 200 fois par rapport à la CL₅₀ à 4 heures sur le rat.
3. Les mélanges de gaz contenant des gaz dangereux peuvent être correctement classés [dans le cadre du SGH] lorsque la CL₅₀ sur le rat est inférieure de plus d'un ordre de grandeur à la concentration conduisant à une intoxication humaine (voir PH₃), mais ce cas reste exceptionnel.
4. Il est possible de résoudre ce problème et d'améliorer la protection en utilisant des valeurs seuil plus élevées pour les catégories 4/5 de la classification des gaz selon le SGH. L'OCDE poursuivra le développement de stratégies destinées à étendre la couverture du GHS pour l'inhalation de mélanges de gaz toxiques

Problématique

5. Une intoxication aiguë peut résulter de l'inhalation d'un gaz dangereux pendant quelques instants seulement ou après plusieurs heures d'exposition. Ce second type d'exposition intervient lorsque que le gaz dangereux ne sent rien et n'est ni âcre, ni irritant, caractéristiques susceptibles de mettre en garde contre l'exposition et par conséquent contre l'intoxication. De plus, des expositions répétées peuvent rendre les travailleurs plus tolérants à l'odeur, à l'âcreté ou à l'irritation provoquée par un gaz dangereux, et ils sont alors insuffisamment alertés contre une exposition à un gaz présent à des concentrations toxiques. C'est pourquoi, dans les espaces clos, peut surgir un risque d'intoxication humaine aiguë dans les cas d'exposition intense de l'homme. Ces problèmes ne se posent pas pour les voies orales et dermiques.
6. Dans le SGH, la toxicité aiguë de mélanges par exposition orale, dermique, ou par inhalation (estimation de la toxicité aiguë, ETA) est déterminée par le calcul à l'aide de la formule suivante :

$$\frac{100}{ATE_{mix}} = \sum_n \frac{C_i}{ATE_i} \quad (\text{GHS 3.1.3.6.1})$$

dans laquelle : C_i est la concentration du composant i ;
n est le nombre de composants et i est compris entre 1 et n ;
ETA_i est l'estimation de toxicité aiguë du composant i.

7. La même formule (GHS 3.1.3.6.1) peut permettre de déterminer à partir de quelle concentration un mélange contenant un ou plusieurs gaz dangereux sera classé dans une catégorie du SGH. Lorsque cette formule s'applique à des mélanges de gaz toxiques, les plafonds en terme d'inhalation aiguë sont tels que certains mélanges n'entrent dans la classification que lorsque les composants toxiques sont présents à des concentrations supérieures à celles actuellement référencées en Europe ou en Amérique du Nord, ainsi que l'illustre l'exemple du sulfure d'hydrogène : si l'on applique la formule GHS 3.1.3.6.1, un mélange gazeux ne contenant que du sulfure d'hydrogène (CL_{50} 356 ppm) est classé dans le SGH à des concentrations supérieures à 2.84 % (v/v) ($100 \%/12500 \text{ ppm} = Ci/356 \text{ ppm}$) en catégorie 5 pour la toxicité aiguë par inhalation. La catégorie 5 n'est caractérisée par aucun symbole. A des concentrations supérieures à 7.12 % (v/v) ($100 \%/5000 \text{ ppm} = Ci/356 \text{ ppm}$), ce mélange gazeux est classé en catégorie 4 pour la toxicité aiguë par inhalation et l'étiquetage avec le symbole du point d'exclamation est obligatoire. En Europe, le sulfure d'hydrogène dans des mélanges doit être classé à des concentrations supérieures à 0.02 % (v/v) et l'étiquette doit porter la croix de St André.

8. Dans le tableau 1, sont cités les données de la littérature sur les concentrations de 12 gaz dangereux ayant provoqué une intoxication aiguë fatale pour l'homme (bases de données consultées : RTECS, HSDB, ATSDR). Les concentrations toxiques ont été comparées aux limites de la classification des mélanges gazeux du SGH. Pour chaque gaz, le tableau 1 indique les rapports de concentrations entre les concentrations fatales pour l'homme et les concentrations au-dessus desquelles le SGH exige une classification. Par exemple, un mélange de gaz contenant du dioxyde de soufre serait classé en catégorie 4¹ dans le SGH lorsque la concentration de dioxyde de soufre dans le mélange de gaz est 250 fois plus élevée que la concentration pour laquelle est reportée une intoxication humaine fatale ou, pour la classification en catégorie 5, 100 fois plus élevée que la concentration fatale. Ces données indiquent que le dioxyde de soufre n'est classé dans un mélange de gaz qu'à une concentration qui est supérieure de 2 à 3 ordres de grandeur à la concentration provoquant une intoxication humaine fatale. La situation est identique pour tous les gaz du tableau 1 à l'exception de PH_3 . Les valeurs seuil actuelles du SGH n'assurent donc pas une protection adéquate.

9. Une approche visant à résoudre ce problème s'appuie sur les observations suivantes : les gaz dangereux peuvent provoquer une intoxication fatale après quelques respirations seulement. Contrairement aux expositions par voie orale ou dermique, une absorption importante d'un gaz dangereux par la respiration est parfois inévitable. Dans le cas type d'une exposition à un mélange de gaz contenant un ou plusieurs gaz dangereux sur le lieu de travail, le mélange de gaz peut provenir de la fuite d'un récipient et se diluer dans l'air environnant. Par conséquent, il est probable que le personnel sera exposé à un mélange de gaz dilué (c'est-à-dire moins toxique).

10. Pour tenir compte de cet effet de dilution, il est recommandé de classer un gaz dangereux contenu dans un mélange lorsqu'il est concentré à une teneur au moins 10 fois plus élevée que la concentration dans l'air à l'équilibre qui provoque une intoxication fatale chez l'homme. Ainsi, un gaz classé selon le SGH comme produit toxique aigu par inhalation en

¹ On mentionne la catégorie 4 de toxicité aiguë et non la catégorie 5 car la communication en matière de danger est assurée par le symbole du point d'exclamation, considéré comme convenant à un mélange de gaz dangereux. Aucun symbole n'est attribué à la catégorie 5. De plus, la catégorie 5 concerne les populations vulnérables.

catégories 1 à 4 devrait, dans un mélange, être classé à une concentration supérieure d'un ordre de grandeur à la concentration dans l'air (à l'équilibre) qui provoque une intoxication fatale.

11. Onze des 12 gaz du tableau 1 ne sont pas correctement classés lorsqu'ils se trouvent dans des mélanges, car les rapports de concentrations respectifs (colonnes 6 et 7 du tableau 1) sont pour la plupart supérieurs au facteur de 10 lorsque l'on applique le SGH actuel. Dans le cas de 5 gaz (CO, Cl₂, Br₂, H₂S, SO₂), les résultats reportés dans le tableau 1 donnent un intervalle plus large de rapports de concentrations. En effet, on dispose dans certains cas de plusieurs données concernant des durées d'exposition différentes. Les données montrent que plus longue est la durée d'exposition, plus les concentrations fatales pour l'homme sont faibles, ce qui est logique. Ainsi, les rapports de concentrations plus élevés émanent d'expositions plus longues. De surcroît, le tableau démontre que le problème se pose pour tous les gaz quelle que soit leur puissance toxique, car ce tableau des rapports d'incidents humains contient des gaz appartenant à des classes de toxicité aiguë par inhalation du GHS comprises entre la catégorie 1 (par exemple NO₂) et la catégorie 4 (par exemple, CH₃Cl).

12. La classification des gaz dans le SGH doit être cohérente pour les mélanges de gaz et pour les substances gazeuses, ce dont tient compte la solution proposée. Le problème pourrait être résolu par l'élévation des limites supérieures de concentrations dans la classification pour toxicité aiguë par inhalation des gaz dans le SGH, par exemple jusqu'à une valeur maximale de 40 000 ppm.

13. Pour la plupart des gaz dangereux, il n'existe pas de données valides sur les expositions humaines menant à une intoxication fatale. Par conséquent, les CL₅₀ sur animaux peuvent être utilisées comme paramètres de substitution normalisés afin de classer les gaz dangereux en mélanges. Si l'on utilise 40 000 ppm comme valeur seuil maximale pour la classification du SGH, on remarque que le rapport de concentrations proposé (seuil inférieur de classification pour une concentration fatale pour l'homme) de 10 par rapport à la concentration responsable d'une intoxication humaine après une courte durée d'exposition n'est dépassé pour aucun des 12 gaz du tableau 1 (sauf pour le sulfure d'hydrogène pour lequel le rapport est légèrement dépassé avec une valeur de 13). Pour 5 des 12 gaz étudiés, à savoir CO, Cl₂, Br₂, H₂S et SO₂, les données relatives à des durées d'exposition plus longues donnent toujours des rapports de concentrations supérieurs à 10. Toutefois, la probabilité d'une plus longue durée d'exposition intense à un gaz dangereux est faible et elle sera normalement repérée, et l'utilisation de 40 000 ppm comme valeur maximale pour la classification des dangers des gaz à toxicité aiguë dans le SGH pourrait par conséquent convenir.

14. Dans les dispositifs actuels applicables aux lieux de travail aux Etats-Unis d'Amérique et au Canada, l'information sur les dangers s'applique à partir de concentrations de gaz toxiques supérieures à 1 % dans les mélanges de gaz. Dans l'UE, les gaz dangereux doivent être classés comme présentant une toxicité aiguë par inhalation dans les mélanges à des concentrations supérieures à 0.02 % ; 0.5 % ; ou 5 %, respectivement, selon que le gaz est considéré comme très toxique, toxique ou nocif (sauf si une limite spécifique a été établie).

Tableau 1 : Enquêtes sur les gaz. CL₅₀ pour le rat, concentrations fatales pour l'homme, et seuils inférieurs de classification des mélanges gazeux du SGH pour la toxicité aiguë par inhalation dans les catégories 4 et 5.

gaz	CL ₅₀ pour le rat à 4 h [ppm] ²	menaçant gravement le pronostic vital/létal pour l'homme après inhalation [%]	seuil inférieur de classification mélange de gaz du SGH [%]			rapport de conc. (seuil inférieur de classification cf. conc. fatale pour l'homme)		
			Cat. 4	Cat. 5	proposition 40,000 ppm	Cat. 4	Cat. 5	proposition 40,000 ppm
PH ₃	10	létal 0.04-0.06/30 min-1 h[HSDB] létal 0.1/ quelques respirations [HSDB]	0.2	0.08	0.025	<4	<1.6	<0.5
COCl ₂	2.5	létal 0.0025/30 min (1968) [RTECS] létal 0.0088/30 min (1982) [RTECS]	0.05	0.02	0.006	5-20	2-8	≤1
AsH ₃	10	0.0025-0.005/30 min[HSDB] 0.025 instantanément[HSDB]	0.2	0.08	0.025	8-40	3-16	1-5
CH ₃ Cl	4,150	létal pour l'homme 2/2h (1969) [RTECS]	83	33	10.3	40	16	5
CO	1 880	0.075/4h (1988)[RTECS] 0.15 ; 0.2 ; 0.26/1h ; 0.29/20 min ; 0.43/7 min ; 0.49/2min ; 1.21/1min (1988)[RTECS]	37.6	15.0	4.7	30-270	12-108	4-34
Cl ₂	147	0.05/5min (1933) [RTECS] 0.1/5min (1989) [RTECS] 0.0030/30min (1989) [RTECS]	3.0	1.2	0.375	30-1,000	12-400	4-125
NH ₃	2,000	0.5-1 rapidement fatal, courte exposition [HSDB] létal pour l'homme 1/3 hr[HSDB]	40	16	0.5	40	16	5
CH ₃ Br	425	intoxication aiguë fatale : 0.03-0.04[HSDB] IDLH 0.2	8.5	3.4	1.0	40	16	5
NO ₂	57.5	létal pour l'homme 0.02/1 min (1974)[RTECS]	1.15	0.46	0.14	60	24	7.5
Br ₂	407 (1976, 1989) [RTECS]	létal pour l'homme 0.1, deni ³ (1969) [RTECS] létal pour l'homme 0.0033, deni (1989) [RTECS]	8.0	3.2	1.0	80-2,400	32-960	10-300
H ₂ S	356	0.015-0.02/4 h ; 0.04-0.07/15 min-30 min [Maskell 1984] 0.08/5 min (1933) ; 0.06/30 min (1968) [RTECS]	7.1	2.8	0.89	100-355	142	13-44
SO ₂	1260	0.1/10 min (1972) [RTECS] 0.3/5 min (1933)[RTECS]	25	10	3.1	250-1000	100-400	10-31

² Sauf mention spécifique, la valeur CL₅₀ provient de ST/SG/AC.10/C.4/2004/7.

³ deni, durée d'exposition non indiquée.

15. Le tableau 2 présente les concentrations au-dessus desquelles les gaz mentionnés dans ce document seraient classés en catégorie 5 dans le SGH actuel et dans le SGH proposé-amendé (selon la formule 3.1.3.6.1) et dans les systèmes actuels aux Etats-Unis/Canada et en Europe.

Tableau 2 : Classification d'un gaz dangereux dans un mélange pour toxicité aiguë par inhalation au-dessus d'une concentration [%]

gaz	classification au-dessus de %			
	Cat.5 du SGH actuel (12500 ppm)	Cat. 5 du SGH amendé (40000 ppm)	Etats-Unis/Canada	UE
COCl ₂	0.02	0.006	1	0.02
PH ₃	0.08	0.025	1	0.02
AsH ₃	0.08	0.025	1	0.02
NO ₂	0.46	0.14	1	0.1
Cl ₂	1.2	0.375	1	0.5
H ₂ S	2.85	0.89	1	0.02
Br ₂	3.2	1.0	1	0.02
CH ₃ Br	3.4	1.0	1	0.5
SO ₂	10	3.1	1	0.5
CO	15.04	4.7	1	0.5
NH ₃	16	5	1	0.5
CH ₃ Cl	33.2	10.3	1	5

16. Quatre des 12 gaz (COCl₂, PH₃, AsH₃, et NO₂) seraient classés dans des mélanges, pour leur toxicité aiguë par inhalation, en catégorie 5 dans le SGH actuel à des concentrations inférieures à 1 %, ce qui n'est pas le cas dans les réglementations s'appliquant aux lieux de travail aux Etats-Unis et au Canada. Pour ces 4 gaz, le niveau de protection dans le SGH serait plus élevé. Huit des 12 gaz du tableau (Cl₂, H₂S, Br₂, CH₃Br, SO₂, CO, NH₃, et CH₃Cl) sont classés dans des mélanges selon le SGH actuel seulement lorsque les concentrations sont supérieures à 1 %. Par exemple, CH₃Cl devrait être classé dans le SGH au-dessus de 33,2 %. Le niveau de protection pour ces huit gaz diminuerait avec le SGH actuel. En utilisant la valeur seuil proposée de 40 000 ppm pour la catégorie 5, la protection s'appliquant à 8 gaz au Canada et aux Etats-Unis serait maintenue, tandis qu'elle serait abaissée pour seulement quatre gaz.

17. Conformément au système actuel appliqué dans l'UE, tous les gaz seraient classés dans des mélanges à des concentrations inférieures à celles qui s'appliquent dans le SGH actuel. Le niveau de protection pour tous les gaz inclus dans le tableau serait généralement réduit par le SGH. La proposition amendée maintiendrait la protection pour 4 des 12 gaz (comme l'a montré une évaluation préalable sur 54 gaz par l'EIGA [document de l'ONU ST/SG/AC.10/C.4/2004/7]). Dans ce document, il est démontré que 94 % (51/54) des gaz dangereux évalués sont classés dans des mélanges, selon SGH, à des concentrations plus élevées que celles qui prévalent dans le système de l'UE actuel. Soixante-sept pour cent (36/54) de ces gaz ne sont pas classés dans des mélanges à une concentration de 1 %, comme c'est le cas dans la réglementation actuelle des Etats-Unis d'Amérique/Canada.

18. Si la modification affectant une nouvelle teneur de 40 000 ppm pour la classification d'un gaz dans la catégorie 5 est adoptée, le SGH correspondrait mieux aux systèmes actuels des Etats-Unis et du Canada et de l'UE pour les gaz dans des mélanges dont le niveau de protection serait réduit par le SGH actuel. L'OCDE envisage plusieurs approches pour apporter des solutions à ce problème.

19. L'OCDE développera des stratégies visant à étendre la couverture du SGH en matière d'inhalation de mélanges de gaz toxiques. Des recommandations seront communiquées au Sous-Comité de l'ONU dans un délai proche.

20. L'OCDE observe que les critères pour l'inhalation des substances gazeuses toxiques méritent également d'être considérés.

Annexe 1

Vue d'ensemble sur les données actuelles

Une recherche sur bases de données a permis de rassembler des valeurs de concentration dans l'air de gaz ayant fait l'objet d'un rapport pour intoxication fatale sur l'homme. Tous les gaz, sur lesquels des données d'intoxication aiguë fatale pour l'homme ont pu être trouvées, sont inclus dans l'évaluation du tableau 1. Ces données sont comparés aux valeurs seuil de classification du SGH actuel (pour la concentration de gaz la plus faible dans le mélange qui donne lieu une classification du SGH dans une catégorie spécifique).

En ce qui concerne H₂S, un mélange de gaz dont la teneur en H₂S est inférieure à 71 200 ppm (7.12 % v/v) ne serait pas classé par le SHG actuel. Toutefois, lors d'une exposition par inhalation à ce mélange, une dilution de 200 fois (c'est-à-dire 356 ppm) se traduirait par une concentration dans l'air à l'équilibre qui provoque une intoxication chez l'homme. Dans le cas de H₂S, illustré ci-dessus, un facteur de concentration de 10 (c'est-à-dire une concentration dans le mélange gazeux 10 fois supérieure à la concentration seuil inférieure de l'intoxication aiguë) peut provoquer une syncope.

Pour la plupart des gaz du tableau 1, la valeur seuil pour les mélanges de gaz correspondant à la classification du SGH la plus basse est supérieure de plus d'un ordre de grandeur à la concentration provoquant une intoxication humaine sévère ou fatale. Ces valeurs ne sont pas considérées comme sûres, ce qui implique que des intoxications aiguës, sérieuses ou même fatales sur les lieux de travail par la plupart des gaz mentionnés sont possibles, car de nombreux mélanges de gaz dangereux ne sont pas classés par le SGH actuel.

Annexe 2

Calculs

Le seuil inférieur de classification du SGH dans le mélange de gaz a été calculé de la manière suivante (illustrée pour le sulfure d'hydrogène) :

L'ETA du mélange est déterminée par calcul à partir des valeurs d'ETA de tous les composants impliqués conformément à la formule suivante ci-dessous, pour la toxicité orale, dermique ou par inhalation :

$$\frac{100}{\text{ETAmix}} = \sum_n \frac{C_i}{\text{ETA}_i}$$

où :

C_i est la concentration du composant i ;

n est le nombre de composants et i est compris entre 1 et n ;

ETA_i est l'estimation de toxicité aiguë du composant i .

Appliqué à la valeur seuil inférieure du SGH de la classification en catégorie 4, cela correspondrait à l'introduction de 5000 ppm comme concentration CL_{50} la plus élevée justifiant la classification d'un gaz et de 356 ppm pour la CL_{50} de H_2S :

$$100/5000 = C_i/356 \text{ ppm} \Rightarrow C_i = 71 \text{ 200 ppm (c'est-à-dire 7.12 \%)}$$

On a également examiné les seuils inférieurs de classification du SGH qui seraient obtenus si l'on appliquait la classification des gaz en catégorie 5 de toxicité aiguë. Il convient de noter que la catégorie 5 du GHS concerne les populations vulnérables et que dans ce cas, l'information sur les dangers (aucun symbole) ne fournit pas toujours l'avertissement adéquat pour certains mélanges de gaz toxiques. Pour la catégorie 5, les 5000 ppm sont remplacés dans la formule ci-dessus par 12 500 ppm. Conformément à la proposition présentée, on a également utilisé 40 000 ppm.

Ces valeurs apparaissent dans les colonnes 4 à 6 du tableau, respectivement. Les colonnes 7 à 9 contiennent le facteur de dilution (sous forme d'un intervalle) d'un mélange de gaz classé dans le SGH qui donne cependant toujours une concentration à l'équilibre provoquant une intoxication sévère pour l'homme. Il convient de noter que même pour un facteur de dilution de 10, on reste dans les conditions des 2 cas d'intoxications aigus (syncopes) par H_2S .

Le problème peut être résolu en utilisant des concentrations plus élevées pour la classification des substances gazeuses selon le SGH.

REFERENCES

Maskell, D. (1984), Hydrogen sulfide safety systems for oil and gas exploration, Fire International 90, 8, 23 - 25

HSDB Hazardous Substances Data Bank, <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search>

RTECS, www.cdc.gov/niosh/rtecs.html

ATSDR, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.htm>

Annexe 3**Dénomination courante des gaz mentionnés dans le document**

COCL ₂	Phosgène
PH ₃	Phosphine
AsH ₃	Arsine
NO ₂	Oxyde nitrique
Cl ₂	Chlore
H ₂ S	Sulfure d'hydrogène
Br ₂	Brome
CH ₃ Br	Bromure de méthyle
SO ₂	Dioxyde de soufre
CO	Monoxyde de carbone
NH ₃	Ammoniac
CH ₃ Cl	Chlorure de méthyle

Appendice

Compte rendu succinct de la réunion du Groupe d'experts sur les mélanges de gaz toxiques

Paris, 17 février 2005

1. Le Groupe d'experts sur les mélanges de gaz toxiques s'est réuni à l'OCDE à Paris le 17 février 2005. La réunion était présidée par Amy Rispin (EUA). Les représentants de l'EIGA, du CGA, et des gouvernements européens, d'Amérique du Nord et du Japon ont ouvert les débats par la description des dispositifs réglementaires actuellement en vigueur pour les mélanges de gaz toxiques. Le Groupe d'experts était mandaté pour évaluer l'impact sur les travailleurs des critères du GHS pour l'inhalation aiguë. A cet effet, il a examiné les six questions présentées ci-dessous. Par ailleurs, l'Allemagne et l'EIGA se chargeront d'étudier l'adéquation des catégories 4 et 5 à la protection, en matière de toxicité des gaz et des mélanges de gaz. De plus, ils évalueront l'adéquation des dispositions du GSH relatives à la communication des dangers pour la catégorie 5.

1. **Etude de l'applicabilité de la formule d'additivité et identification de tous les problèmes liés aux gaz, en particulier ceux qui surviennent après dégagement de gaz dans des espaces clos**

2. Toute fuite, quelle que soit sa nature, peut poser des problèmes dans certaines situations, d'autant plus graves dans le cas de gaz comprimés ou de réservoirs de grand volume (voir #5). Il a été noté que le recours aux dispositions du SGH en matière de toxicité par inhalation se traduira par une diminution de la protection dans l'UE (qui retient comme valeur seuil de classification GHS pour les lieux de travail la valeur de 2500 ppm). L'Allemagne a cité des cas de lieux de travail dans lesquels une fuite de H₂S gazeux a provoqué des syncopes chez les travailleurs. En l'espèce, la toxicité avait été évaluée à une valeur supérieure à 2500 ppm sur la base de l'ETA et n'aurait pas été classée dans le SGH en Europe.

- a) Les participants ont reconnu que la formule d'additivité donnait la CL₅₀ ou l'ETA équivalente correcte. Une discussion s'est engagée sur le problème de la vérification expérimentale de la formule d'additivité;
- b) La formule d'additivité étant correcte, elle permet de classer les mélanges de gaz toxiques en terme de létalité aiguë afin de comparer la dangerosité;
- c) La formule d'additivité a démontré son utilité dans le domaine du transport en matière de dégagement de gaz dans des espaces ouverts, mais le problème de la libération accidentelle de gaz en milieu professionnel plus ou moins clos reste posé (c'est-à-dire spécifiquement sur les lieux de travail);
- d) Le problème pourrait naître de l'intégration anticipée des niveaux d'inhalation aigu 1, 2 et 3 pour les lieux de travail plutôt que de l'application de la formule d'additivité.

2. Etude de l'effet de l'état physique du gaz sur d'éventuelles conséquences sanitaires indésirables (par exemple, type de confinement, compression)

3. L'exposition aux gaz résulte d'une inhalation, de fait involontaire, ce qui la distingue des expositions aux solides ou aux liquides. Selon l'opinion générale, l'état physique (en particulier la compression) n'a pas d'effet ; l'exposition du travailleur par le nez à un produit chimique toxique n'est pas affectée par la provenance du gaz.

4. Des organismes industriels et réglementaires ont établi des normes pour les réservoirs à haute intégrité destinés au confinement de gaz, par exemple, en termes de types de cylindres, de vannes, etc., qui contribuent à garantir la sécurité.

5. La plupart des gaz ou mélanges de gaz industriels sont comprimés, et par conséquent, les fuites dans les espaces clos peuvent aboutir rapidement à une toxicité et/ou une létalité.

6. Toutefois, le CGA a noté que même si le gaz toxique est dilué et le récipient n'est pas étiqueté, mais toutefois utilisé dans des conditions contrôlées, les TLV (threshold limit value, valeur limite seuil) doivent être observées en se fondant sur des critères fondés sur les risques (voir #5).

7. L'Allemagne et les Etats-Unis ont signalé que la compression est sans influence – 5 % d'un gaz toxique comprimé restent disponibles à une teneur de 5 % lorsqu'il fuit.

8. Dans des conditions de transport usuelles, c'est seulement si le réservoir de gaz comprimé est très gravement endommagé et que son contenu s'échappe instantanément dans l'environnement en libérant un gaz de toxicité connue ou dont la toxicité est prédite par une formule d'additivité que surgissent des problèmes.

3. Etude de l'utilisation des résultats de CL50 pour les seuils de classification, et des valeurs seuil appropriés

9. L'Allemagne, la Belgique et l'EIGA ont noté que le seuil du SGH qui classe les gaz comme toxiques est de 2500 ppm. Selon le SGH, un gaz est considéré comme nocifs jusqu'à 5000 ppm. Si l'on utilise ces valeurs dans la formule d'additivité, l'information en matière de dangers est insuffisante, car les mélanges de gaz qui sont toxiques seront considérés comme nocifs ou ne seront même pas classés du tout. 5 000 ppm devraient constituer la valeur de CL₅₀ la plus élevée soumise à la réglementation en Europe en matière de létalité par inhalation sur le lieu de travail (ou pour les consommateurs) selon le SGH. Les intervenants d'Amérique du nord ont noté que :

Selon le SGH, l'ETA d'un gaz ne constitue que l'un des critères de classification pour la toxicité aiguë. Les notes de bas de page dans le tableau de classification peuvent également être utilisées. Elles permettent une classification fondée sur les données d'incidents sur l'homme.

La limite de 12 500 ppm (catégorie 5) pourrait convenir aux produits destinés aux consommateurs.

Il convient de noter que la règle des mélanges à 1 % pour les lieux de travail aux Etats-Unis s'apparente à l'utilisation de la valeur de 12 500 ppm \approx 1.25 %, alors que l'éventuelle utilisation de 2 500 ppm pour la classification toxique sur les lieux de travail pourrait être insuffisamment protectrice.

4. Considération sur l'éventualité de traiter les problèmes soulevés par des directives dispensées par l'étiquette plutôt que par une modification de la classification

10. Le groupe d'experts s'est accordé pour déclarer que la classification, associée aux symboles et aux mentions d'avertissement, est nécessaire à la protection. A cette fin, le groupe a envisagé l'utilisation du paragraphe 1.3.3.2 et/ou d'un étiquetage supplémentaire.

11. L'Allemagne a noté que l'on peut s'attendre à ce que plusieurs produits de catégorie 5 posent des problèmes si la catégorie 4 devient le niveau maximal utilisé pour la classification des lieux de travail.

12. Il est possible de recourir au paragraphe 1.3.3.2 pour identifier des exceptions aux teneurs dans les mélanges par défaut pour les gaz toxiques qui pourraient poser des problèmes, mais la plupart des gaz toxiques d'importance industrielle seraient alors classés et étiquetés par exception. Par conséquent, le groupe d'experts n'a pu s'accorder sur la décision d'utiliser ce paragraphe pour résoudre les problèmes envisagés.

13. Certains experts issus de l'industrie ont préconisé l'utilisation d'un étiquetage supplémentaire en guise d'avertissement sur la toxicité. D'autres experts de l'industrie se sont prononcés contre une telle utilisation pour certains mélanges toxiques, remarquant qu'elle ne garantirait pas l'harmonisation.

5. Les problèmes soulevés mettent-ils en jeu des propriétés intrinsèques (dangers) ou une possibilité d'exposition (risque) et quelles en sont les conséquences sur les solutions envisageables

14. Il semble que les problèmes indiqués dans #1 et # 2 sont dus à diverses composantes de l'exposition, à savoir la durée d'une fuite de quelque nature que ce soit ; la compression des gaz toxiques qui leur permet de remplir rapidement des lieux de travail clos à pression atmosphérique ; ou la quantité totale de gaz toxiques présente dans un lieu de travail clos.

- En Amérique du nord et au Japon, la combinaison de dispositions de classification des dangers fondées sur les propriétés intrinsèques des gaz toxiques ou des mélanges de gaz toxiques et d'une réglementation basée sur les risques qui tient compte de la possibilité d'une exposition (par exemple taille du récipient, espace clos), permet la gestion et l'atténuation des effets des gaz utilisés sur les lieux de travail en espaces clos ;
- En revanche, le système de l'UE utilise des valeurs limites et des phrases de risque fondée sur la classification, qui déclenchent des conséquences en aval. Une directive européenne sur les limites professionnelles est régie par la Directive sur les substances dangereuses. En Europe, la limite supérieure pour la classification selon la Directive des substances dangereuses est actuellement de 20 mg/l pour les

gaz. Les gaz toxiques sont réglementés grâce à des limites seuil fixées permettant de les ajuster à des niveaux sûrs (réglementés par la directive sur les préparations de l'UE) ;

- Les participants signalent qu'un système simple de classification est fondamental pour permettre une utilisation mondiale.

6. Les procédés de tests analytiques actuels doivent-ils être adaptés aux modifications recommandées pour les critères

15. Les procédés analytiques ne posent pas de problème.
-